

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/010217 A1

(51) 国際特許分類: G03C 7/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/007310

(22) 国際出願日: 2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ株式会社 (KONICA CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0512 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 Tokyo (JP).

野市 さくら町 1 番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP).
西嶋 豊喜 (NISHIJIMA, Toyoki) [JP/JP]; 〒250-0853
神奈川県 小田原市 堀ノ内28 コニカ株式会社内
Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, JP, KR, MX, PH, PL, RU, SG, US, VN.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮澤 一宏 (MIYAZAWA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND IT IMAGE FORMING METHOD

(54) 発明の名称: ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその画像形成方法

(57) Abstract: A silver halide color photographic sensitive material for creating a color print by exposure and development on the basis of digital information and it image forming method are disclosed. Even if exposure is made by any type of digital exposure devices different in exposure light source and exposure method, the reproducibility of a text image is improved. The silver halide photographic sensitive material is exposed for an exposure time of 10^{-10} to 10^{-3} second per pixel, and a color image is formed by coloring development. The silver halide photographic sensitive material is characterized in that the difference (Δ VE) between the VE value of the color image forming layer at which the effective gradation region (VE) of the color image is maximum and the VE value of the color image forming layer at which the effective gradation region (VE) is minimum lies between 0 and 0.2.

[続葉有]

WO 2004/010217 A1



(57) 要約:

デジタル情報に基づき露光、現像してカラープリントを作成するハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその画像形成方法に関し、特に、露光光源や露光方式等が異なる様々なデジタル露光装置で露光した場合でも、文字画像の再現性が向上するハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその画像形成方法を提供する。このハロゲン化銀写真感光材料は、1画素当たり 10^{-10} 秒以上、 10^{-3} 秒以下の露光時間で露光した後、発色現像処理して得られた色画像の有効階調領域 (VE) が最大となる色画像形成層の VE 値と、最小となる色画像形成層の VE 値との差 (ΔVE) が、0 以上、0.2 以下であることが特徴である。

明細書

ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその画像形成方法

5 技術分野

本発明は、デジタル情報に基づき露光、現像してカラープリントを作成するハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその画像形成方法に関し、特に、露光光源や露光方式等が異なる様々なデジタル露光装置で露光した場合でも、文字画像の再現性が向上するハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその画像形成方法に関する。また、ハイライト部のプリント安定性が改善されたプリントが得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその画像形成方法に関する。

背景技術

15 近年、コンピュータの演算能力の向上やネットワーク技術の進歩に合わせて、画像をデジタルデータとして取り扱う機会が急速に増加している。デジタルカメラで撮影された画像情報、あるいはフィルム、プリントからスキャナなどを用いてデジタルデータ化された画像情報は、コンピュータ上で編集加工したり、さらには文字やイラスト等のデータを付加したりすること
20 も比較的容易に行える。このようなデジタル化された画像情報に基づいたハードコピーを作成するハードコピー材料には、例えば、昇華型熱転写プリント、溶融型熱転写プリント、インクジェットプリント、静電転写型プリント、サーモオートクロームプリント、ハロゲン化銀カラー写真感光材料等が挙げ

られるが、中でも、ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、単に感光材料ともいう）は、高感度であること、階調性に優れていること、画像保存性に優れていること、低コストであること等、他のプリント材料に比べて非常に優れた特性を有している。特に高品質なハードコピーの作成用として、今日

5 盛んに用いられている。

デジタルデータ化された画像情報は、コンピューター上での編集加工が比較的容易に行えるため、例えば、人物、風景、静物等の写真撮影データに基づいた画像等（以下、「シーン画像」と称す）と、文字画像（特に、細くて小さな黒文字画像）が混在する画像を扱う機会が増加している。そのため、デ

10 ジタルデータに基づく画像出力においては、シーン画像はより自然に、文字画像は滲みなく再現させるという2つの要求を同時に満足する必要がある。

デジタルデータ化された画像情報に基づいて露光を行うデジタル露光装置として、現在多くの機種が販売されており、また、露光光源や制御装置等の進歩と相まって新しいデジタル露光装置も数多く研究開発されている。これ

15 らのデジタル露光装置の中でも、露光光源としてレーザーやLEDのように光源波長分布がシャープなものを用いる装置が主流になりつつある。しかし、各種デジタル露光装置が搭載しているレーザーやLEDの種類は統一されているわけではなく、露光装置毎に露光波長が異なる場合が多い。さらに、同じ露光光源を用いていても、露光ビームの重なり比率、隣接画素との露光時

20 間間隔、1画素あたりの露光時間及び露光強度など、様々な点において異なる場合が多い。そのため、露光装置が異なると、再現されるプリント品質が変動し、特に文字画像の輪郭に色滲みを生じてしまう場合があり、その改善が望まれていた。

また、デジタル露光装置の種類によっては、低露光量域での光量を安定に制御することが難しいためか、同じデジタルデータを用いてプリントしたにもかかわらず、ハイライト領域でのプリント濃度にばらつきが生じる場合があり、その軽減が望まれていた。

- 5 露光装置毎に、あるいは使用環境毎に感光材料を最適化することで、このような問題は軽減できるが、市場に展開されているデジタル露光装置の種類は数多く、また、今後も増え続けていくことが予想され、現実的な対応ではない。このような状況下において、どのような露光装置を用いても、また使用環境が変化しても、文字輪郭がシャープでかつ滲みが小さく、またハイラ
10 イト領域での濃度ばらつきが軽減された美しいプリントが得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその画像形成方法が望まれていた。

- 上記各課題に対して、プリント画質を向上するための方法として、例えば、特開平3-158847号には、一定濃度域におけるポイントガンマの平均値及びその変動幅を制御する方法が開示されているが、ここでは露光ムラの
15 軽減に主眼がおかれ、文字画像の色滲みの低減については何も言及されていない。また、特開平8-36247号には瞬間コントラストと露光量の関係を規定する方法が開示されている。また、特開平9-171237号には、一定露光範囲内における最大ガンマ、及びフィルインDmax濃度を一定値以上にする方法が開示されている。さらに、特開2000-321730号
20 には広範囲の露光時間において画質を改善するために、1000ナノ秒から0.5秒の露光範囲における各色画像形成層のインマックス濃度低下率を一定値以下に抑える方法が開示されている。しかし、これらいずれの方法も、露光装置の特性に依らず文字画像の色滲みの軽減、またハイライト領域での

濃度ばらつきを軽減の両立については何ら言及されていなかった。

本発明の目的は、デジタル情報に基づき露光、現像してカラープリントを作製するハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその画像形成方法に関し、特に、露光光源や露光方式等が異なる様々なデジタル露光装置で露光した場合
5 でも、文字画像の再現性が向上し、更には、ハイライト部のプリント安定性が改善されたプリントが得られるハロゲン化銀カラー写真感光材料及びその画像形成方法を提供するものである。

発明の開示

10 本発明の上記目的は、下記の各々の構成により達成される。

(1) 支持体上に、感光性ハロゲン化銀を含有するイエロー色画像形成層、マゼンタ色画像形成層、シアン色画像形成層を各々少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、1画素当たり 10^{-10} 秒以上、 10^{-3} 秒以下の露光時間で露光した後、発色現像処理して得られた色画像の有効階調領域(V E)が最大となる色画像形成層のV E値と、最小となる色画像形成層のV E値との差(Δ V E)が、0以上、0.2以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。
15

(2) 支持体上に、感光性ハロゲン化銀を含有するイエロー色画像形成層、マゼンタ色画像形成層、シアン色画像形成層を各々少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1つの色画像形成層が4当量カプラーを含有することを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。
20

(3) 支持体上に、感光性ハロゲン化銀を含有するイエロー色画像形成層、

マゼンタ色画像形成層、シアン色画像形成層を各々少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1つの色画像形成層が周期表第8族～10族の金属を含むハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする(1)または(2)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

- 5 (4) 前記周期表第8族～10族の金属が、少なくともニトロシル及びイミダゾールから選ばれる1つの配位子を有する金属錯体としてハロゲン化銀粒子に含有されていることを特徴とする(3)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

- 10 (5) (1)～(4)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料に、1画素当たり 10^{-10} 秒以上、 10^{-3} 秒以下の露光時間で露光を施した後、発色現像処理することを特徴とする画像形成方法。

発明を実施するための最良の形態

- 15 本発明は、1画素当たり 10^{-10} 秒以上、 10^{-3} 秒以下の露光時間で露光した後、発色現像処理して得られた色画像の有効階調領域(VE)が最大となる色画像形成層のVE値と、最小となる色画像形成層のVE値との差(Δ VE)が、0以上、0.2以下であることを特徴とする。

- 20 通常、画像情報をデジタル化して扱う場合、オリジナル画像を細かいマス目状に区切り、マス目毎に濃度情報をデジタル化して扱う方式が一般的である。本発明においては、このオリジナル画像をマス目状に区切って取り扱った場合の最小単位を1画素とする。従って、1画素当たりの露光時間とは、この1画素分のデジタルデータに基づいて、光ビームの強度或いは照射時間を制御している時間と考えることができる。

本発明における有効階調領域（V E）とは、グレースケール出力時のポイントガンマの値が1.0以上となる露光量領域として定義する。本発明者らは鋭意検討を進めた結果、この露光領域はデジタル露光時のプリント画質に対する影響が大きく、特に文字画像の滲みに対する影響が大きいことが分かった。

5 本発明における $\Delta V E$ とは、上述のようにして求められた有効階調領域（V E）が最大となる色画像形成層のV E値と、最小となる色画像形成層のV E値との差（ $\Delta V E$ ）を表す。 $\Delta V E$ の値が小さい場合、イエロー、マゼンタ及びシアン画像のバランスが比較的良好に維持されるため、特に文字輪郭の
10 色滲みの発生が軽減されると推定される。

本発明においては、1画素当たりの露光時間が 10^{-10} 秒以上、 10^{-3} 秒以下となる露光条件で、本発明で規定する要件を満たすことにより、本発明の目的とする効果を得ることができ、本発明の効果をより明確とするためには、以下のような評価方法を好ましく用いることができる。

15 すなわち、光ビームのラスタ間重なりが5～50%の範囲内となるように調整したレーザー走査露光装置を用いて、露光量を変化させながら1cm四方のパッチを感光材料上に露光していき、下記発色現像液（CDC-1）を用いて、 37 ± 0.5 ℃で45秒間の発色現像（なお、発色現像後には、通常の漂白定着及び水洗または安定化処理を施す）を行って得られた試料の
20 グレーパッチ部の反射濃度を測定し、横軸：露光量（Log E）、縦軸：反射濃度（D）から構成される特性曲線を作成し、次いでステップ毎に露光量に対する濃度の微分値を計算してポイントガンマを求めることができる。

〔発色現像液（CDC-1）〕

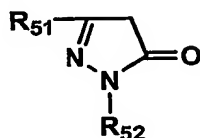
	純水	800 ml
	トリエチレンジアミン	2 g
	ジエチレングリコール	10 g
	臭化カリウム	0.02 g
5	塩化カリウム	4.5 g
	亜硫酸カリウム	0.25 g
	N-エチル-N-(β -メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	4.0 g
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	5.6 g
10	トリエタノールアミン	10.0 g
	ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム塩	2.0 g
	炭酸カリウム	30 g

水を加えて全量を1リットルとし、硫酸または水酸化カリウムによりpHを10.1に調整する。

- 15 本発明においては、少なくとも1つの色画像形成層に4当量カプラーを用いることが、ハイライト領域でのプリント安定性の改善効果を高める観点から特に好ましい。4当量カプラーを用いることでハイライト領域のプリント安定性が向上する理由は明確ではないが、発色色素を形成するのに必要なキノンジイミンが2分子必要であることが、ノイズ的に発生してしまったキノ
- 20 ンジイミンによる発色色素形成を抑制していることが要因の一つとして推測される。中でも、下記一般式(1)で表される4当量カプラーである場合、視覚的に見たハイライト領域のプリント安定性効果が大きく、特に好ましい態様である。

本発明がより効果を発揮する感光材料は、マゼンタカプラーとして4当量の5-ピラゾロンマゼンタカプラーを含有することであり、特に、一般式(1)に示す4当量の5-ピラゾロンマゼンタカプラーを含有するものである。

一般式(1)



5

上記一般式(1)において、 R_{51} はカルボンアミド基、アニリノ基を表し、 R_{52} は置換基を有してもよいフェニル基を表す。一般式(1)のカプラーの中でも、特にカルボンアミド基を有するものが好ましい。これらのカプラーはポリマーカプラーであってもよい。4当量の5-ピラゾロンマゼンタカプラーとしては、公知のものを用いることができる。例えば、特公平5-8415号公報第12頁～第21頁に記載された4等量マゼンタカプラー(M-1)～(M-38)を挙げることができる。

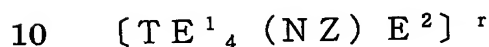
本発明においては、少なくとも一つの色画像形成層が、周期表第8族～10族の金属を含有してなるハロゲン化銀粒子を含有してなる態様が、高い最高濃度とハイライト領域でのプリント安定性の両立の観点から特に好ましい。周期表第8族～10族の金属としては、鉄、イリジウム、白金、パラジウム、ニッケル、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、コバルト等が好ましく用いられる金属として挙げられるが、中でも、鉄、イリジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウムが特に好ましい。これら金属は、塩や錯塩の形態でハロゲン化銀乳剤に添加することができる。

20

前記金属が錯体を形成する場合には、その配位子またはイオンとしては、例えば、シアン化物イオン、チオシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、シアン酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、沃化物イオン、硝酸イオン、カルボニル、アンモニア等を挙げることができる。中でも、シアン化物イオン、チオシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン等が好ましい。

ニトロシル又はチオニトロシル配位子と、周期律表の第8～10族から選ばれた遷移金属とを含む遷移金属錯体である場合、特に好ましい。

これは、一般に以下の構造式によって規定することができる。



上記式中、Tは周期律表の第8族～第10族から選ばれた遷移金属であり、Zは酸素又は硫黄であって、窒素と一緒にニトロシル配位子又はチオニトロシル配位子を形成し、 E^1 及び E^2 は、各々ニトロシル配位子又はチオニトロシル配位子とは別の配位子を表し、 r は0、-1、-2又は-3である。この遷移金属は、周期律表の第8族から選ばれることが好ましい。最適には、オスミウム又はルテニウムである。

上記の E^1 で表される好ましい配位子の具体例としては、アクオ配位子、ハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアネート配位子、チオシアネート配位子、セレノシアネート配位子、テルロシアネート配位子及びアジド配位子が挙げられる。化合物例としては、特開平8-211530号公報明細書の段落番号(0016)～同(0023)に記載の、化合物TMC-1～TMC-126が挙げられる。また、イミダゾール基を配位子として含有する錯体も好ましく用いられる。化合物例としては、特開2000-1120

5 2号公報明細書の段落番号(0054)～(0058)に記載の化合物が挙げられる。

ハロゲン化銀粒子に前述の金属を含有させるためには、該金属化合物をハロゲン化銀粒子の形成前、ハロゲン化銀粒子の形成中、ハロゲン化銀粒子の
5 形成後等、物理熟成中の各工程における任意の時期で添加すればよい。また、添加においては、重金属化合物の溶液を粒子形成工程の全体或いは一部に亘って連続的に行うことができる。

前記重金属化合物をハロゲン化銀乳剤中に添加するときの量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-9} モル以上、 1×10^{-2} モル以下がより好ましく、特
10 に 1×10^{-8} モル以上、 5×10^{-5} モル以下が好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いて、写真画像を形成するには、デジタル画像データに基づいて1画素当たりの露光時間が 10^{-10} 秒以上、 10^{-3} 秒以下となるような露光方式を用いることが好ましい。中でも光ビームによる走査露光方式が、高いプリント生産性を維持しながら高品質
15 なプリントが得られるという観点で好ましく用いることができる。

本発明に好ましく用いられる光ビームによる走査露光は、通常、光ビームによる線状露光(ラスター露光：主走査)と、この線状露光方向に対して垂直方向への感光材料の相対的な移動(副走査)の組み合わせで行われることが一般的である。例えば、円筒状のドラムの外周あるいは内周に感光材料を
20 固定し、光ビームを照射しながらドラムを回転させることで主走査を行うと同時に、光源をドラムの回転方向に対して垂直に移動させることで副走査を行う方式(ドラム方式)や、回転させたポリゴンミラーに光ビームを照射することで反射ビームをポリゴンミラーの回転面と水平に走査(主走査)する

とともに、感光材料をポリゴンの回転面に対して垂直に搬送することで副走査を行う方式（ポリゴン方式）等が多く用いられている。ドラム方式においては、ドラム径やドラムの回転速度を調整することで主走査速度を調整でき、光源の移動速度を調整することで副走査速度を調整できる。また、ポリゴン

5 方式ではポリゴンの大きさ、面数、回転速度等を調整することで主走査速度を調整でき、感光材料の搬送速度を調整することで副走査速度を調整できる。

光ビームのラスター間重なりは、主走査速度と副走査速度のタイミングを調整することで、適宜コントロールすることができる。また、光源をアレイ状に並べた露光ヘッドを用いた場合には、個々の光源の間隔を適宜調整する

10 ことで光ビームのラスター間重なりをコントロールすることができる。

本発明に用いることができる露光光源の種類としては、発光ダイオード（LED）、ガスレーザー、半導体レーザー（LD）、LDあるいはLDを励起光源として用いた固体レーザーと第2高調波変化素子（いわゆるSHG素子）との組み合わせ、有機あるいは無機EL素子、蛍光表示管等の公知の光源を

15 いずれも用いることができる。また、PLZT素子、DMD素子、あるいは液晶のようなシャッター素子とハロゲンランプのような光源及びカラーフィルターを組み合わせたような光源も好ましく用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料では、上記説明した構成要素の以外に、例えば、ハロゲン化銀写真乳剤、乳剤添加剤、増感方法、カブリ防止剤、安定剤、イラジエーション防止染料、蛍光増白剤、イエローカプラー、マゼン

20 タカプラー、シアンカプラー、分光増感色素、乳化分散法、界面活性剤、色濁り防止剤、バインダー、硬膜剤、滑り剤やマット剤、支持体、青味付剤や赤味付剤、塗布方法、露光方法、発色現像主薬、処理方法、現像処理装置、

処理剤などとしては、特開平 1 1 - 3 4 7 6 1 5 号公報明細書、9 頁左 2 2 行目の段落番号 (0 0 4 4) ~ 1 4 頁左 1 7 行目の段落番号 (0 1 0 6) に記載の方法を使用することができる。

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様は

5 これらに限定されるものではない。

実施例 1

(試料 1 0 1 の作製)

坪量 1 8 0 g / m² の紙パルプの両面に高密度ポリエチレンをラミネートし、紙支持体を作製した。但し、乳剤層を塗布する側には、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを 1 5 質量 % の含有量で分散して含む溶融ポリエチレンをラミネートし、反射支持体を作製した。この反射支持体をコロナ放電処理した後、ゼラチン下塗層を設け、さらに以下に示す構成の各層を塗設して、ハロゲン化銀写真感光材料である試料 1 0 1 を作製した。硬膜剤としては、H - 1、H - 2、防腐剤としては、F - 1 を使用した。

15 [試料 1 0 1 の構成]

第 7 層 (保護層)		[g / m ²]
ゼラチン		1 . 0 0
D B P		0 . 0 0 2
D I D P		0 . 0 0 2
20	二酸化珪素	0 . 0 0 3
第 6 層 (紫外線吸収層)		
ゼラチン		0 . 4 0
A I - 1		0 . 0 1

	紫外線吸収剤 (U V - 1)	0. 0 8 4
	紫外線吸収剤 (U V - 2)	0. 0 2 7
	紫外線吸収剤 (U V - 3)	0. 1 1 4
	ステイン防止剤 (H Q - 5)	0. 0 4
5	P V P	0. 0 3
	第 5 層 (赤感性層)	
	ゼラチン	1. 3 0
	赤感性塩臭化銀乳剤 (E m - R)	0. 2 1
	シアンカプラー (C - 1)	0. 2 5
10	シアンカプラー (C - 2)	0. 0 8
	色素画像安定化剤 (S T - 1)	0. 1 0
	ステイン防止剤 (H Q - 1)	0. 0 0 4
	D B P	0. 1 0
	D O P	0. 2 0
15	第 4 層 (紫外線吸収層)	
	ゼラチン	0. 9 4
	紫外線吸収剤 (U V - 1)	0. 1 9 6
	紫外線吸収剤 (U V - 2)	0. 0 6 3
	紫外線吸収剤 (U V - 3)	0. 2 6 6
20	A I - 1	0. 0 2
	ステイン防止剤 (H Q - 5)	0. 1 0
	第 3 層 (緑感性層)	
	ゼラチン	1. 3 0

	A I - 2	0. 0 1
	緑感性塩臭化銀乳剤 (E m - G)	0. 1 4
	マゼンタカプラー (M - 1)	0. 2 0
	色素画像安定化剤 (S T - 3)	0. 2 0
5	色素画像安定化剤 (S T - 4)	0. 1 7
	D I D P	0. 1 3
	D B P	0. 1 3
	第 2 層 (中間層)	
	ゼラチン	1. 2 0
10	A I - 3	0. 0 1
	ステイン防止剤 (H Q - 2)	0. 0 3
	ステイン防止剤 (H Q - 3)	0. 0 3
	ステイン防止剤 (H Q - 4)	0. 0 5
	ステイン防止剤 (H Q - 5)	0. 2 3
15	D I D P	0. 0 4
	D B P	0. 0 2
	蛍光増白剤 (W - 1)	0. 1 0
	第 1 層 (青感性層)	
	ゼラチン	1. 2 0
20	青感性塩臭化銀乳剤 (E m - B)	0. 2 6
	イエローカプラー (Y - 1)	0. 7 0
	色素画像安定化剤 (S T - 1)	0. 1 0
	色素画像安定化剤 (S T - 2)	0. 1 0

	ステイン防止剤 (H Q - 1)	0. 0 1
	色素画像安定化剤 (S T - 5)	0. 1 0
	画像安定剤 A	0. 1 5
	D N P	0. 0 5
5	D B P	0. 1 5

支持体：ポリエチレンラミネート紙（微量の着色剤を含有）

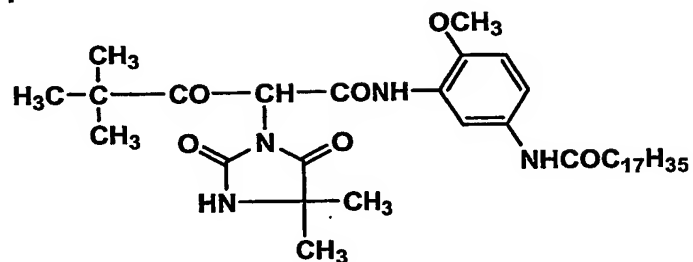
なお、上記の各ハロゲン化銀乳剤の添加量は、銀に換算して表示した。

以下に、上記試料 1 0 1 の作製に用いた各添加剤の詳細を示す。

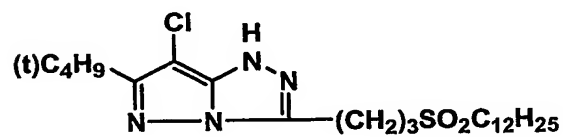
- D B P ：ジブチルフタレート
- 10 D N P ：ジノニルフタレート
- D O P ：ジオクチルフタレート
- D I D P ：ジ- i - デシルフタレート
- P V P ：ポリビニルピロリドン
- H - 1 ：テトラキス（ビニルスルホニルメチル）メタン
- 15 H - 2 ：2, 4 - ジクロロ - 6 - ヒドロキシ - s - トリアジン・ナトリウム
- H Q - 1 ：2, 5 - ジ - t - オクチルハイドロキノン
- H Q - 2 ：2, 5 - ジ - s e c - ドデシルハイドロキノン
- H Q - 3 ：2, 5 - ジ - s e c - テトラデシルハイドロキノン
- 20 H Q - 4 ：2 - s e c - ドデシル - 5 - s e c - テトラデシルハイドロキノン
- H Q - 5 ：2, 5 - ジ [(1, 1 - ジメチル - 4 - ヘキシルオキシカルボニル) プチル] ハイドロキノン

画像安定剤 A : P - t - オクチルフェノール

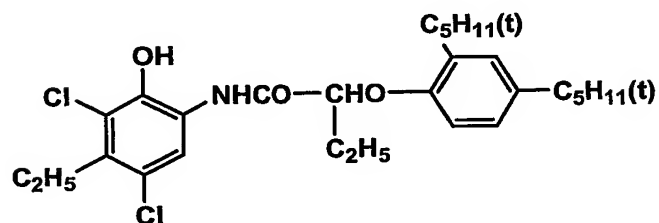
Y-1



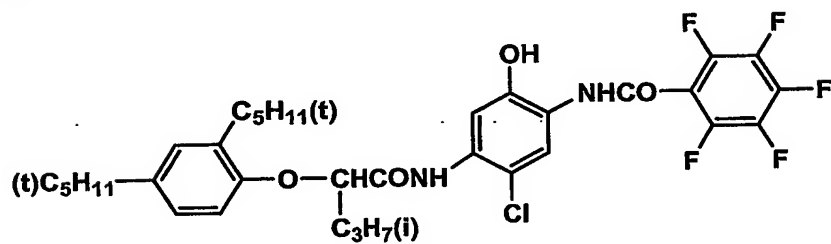
M-1



C-1

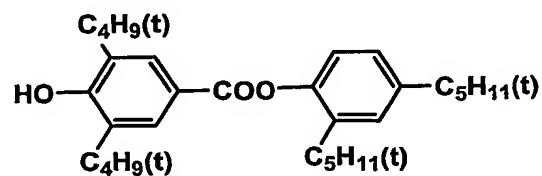


C-2

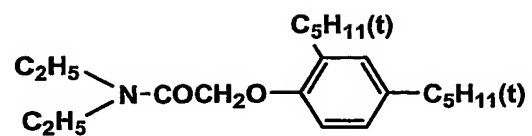


5

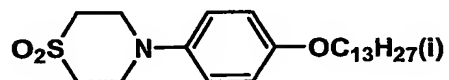
ST-1



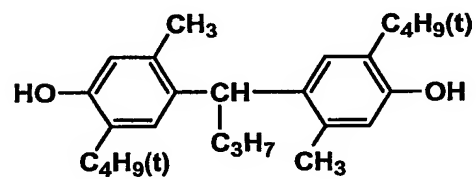
ST-2



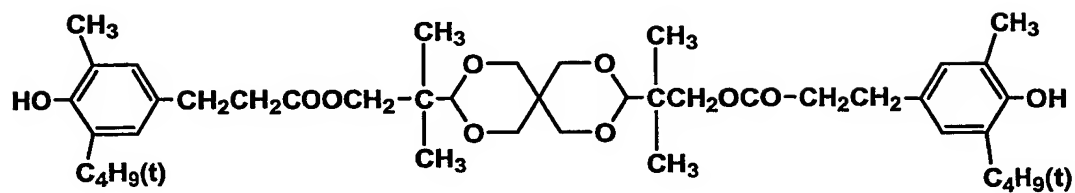
ST-3



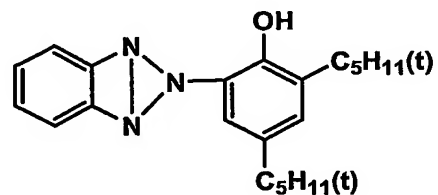
ST-4



ST-5

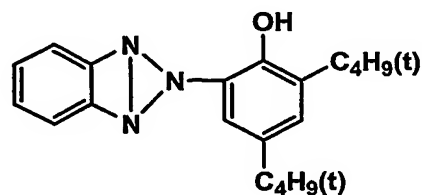


UV-1

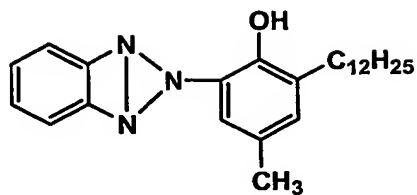


5

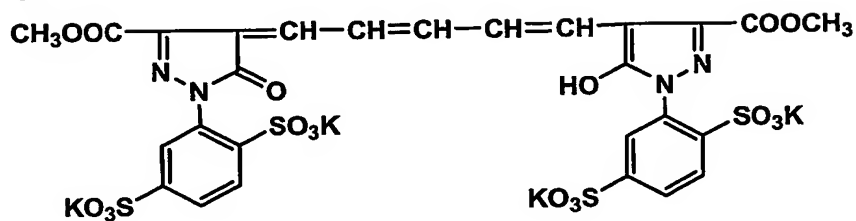
UV-2



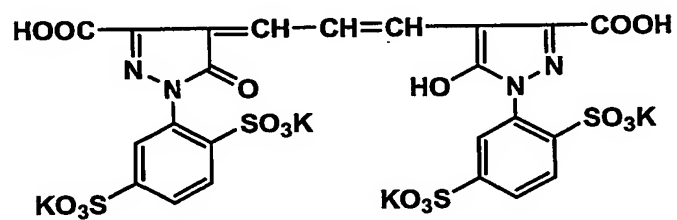
UV-3



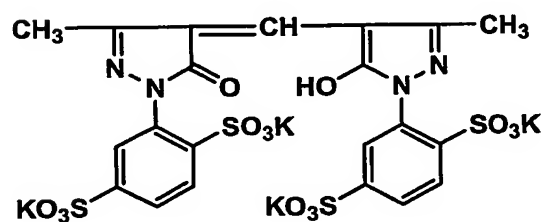
AI-1



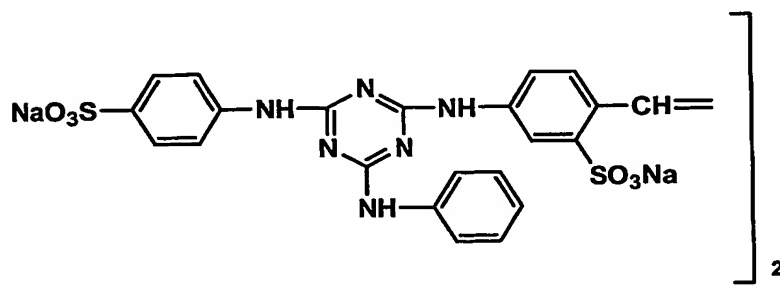
AI-2



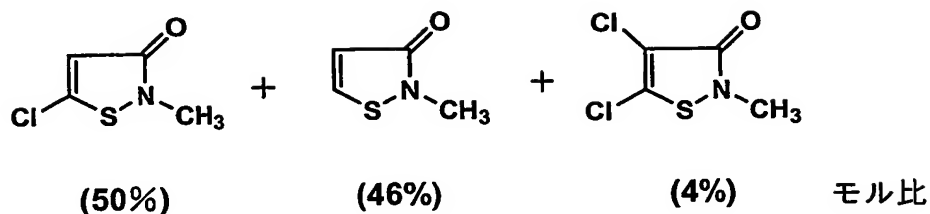
AI-3



W-1



F-1



[青感性ハロゲン化銀乳剤の調製]

40℃に保温した2%ゼラチン水溶液1リットル中に下記(A液)及び(B液)をpAg=7.3、pH=3.0に制御しつつ30分かけて同時添加し、更に下記(C液)及び(D液)をpAg=8.0、pH=5.5に制御しつつ180分かけて同時添加した。この時、pAgの制御は特開昭59-45437号記載の方法により行い、pHの制御は硫酸又は水酸化ナトリウム水溶液を用いて行った。

10 (A液)

塩化ナトリウム	3.42 g
臭化カリウム	0.03 g
水を加えて	200 ml

(B液)

15 硝酸銀	10 g
水を加えて	200 ml

(C液)

塩化ナトリウム	102.7 g
K ₂ IrCl ₆	4 × 10 ⁻⁸ モル/モル Ag
20 K ₄ Fe(CN) ₆	2 × 10 ⁻⁵ モル/モル Ag

臭化カリウム 1.0 g

水を加えて 600 ml

(D液)

硝酸銀 300 g

5 水を加えて 600 ml

添加終了後、花王アトラス社製デモールNの5%水溶液と硫酸マグネシウムの20%水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合して平均粒径0.71 μ m、粒径分布の変動係数0.07、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤EMP-1を得た。次に(A液)と(B液)の添加時間および(C液)と(D液)の添加時間を変更した以外はEMP-1と同様にして平均粒径0.64 μ m、粒径分布の変動係数0.07、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤EMP-1Bを得た。

上記EMP-1に対し、下記化合物を用い60℃にて最適に化学増感を行った。また、EMP-1Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-1とEMP-1Bを銀量で1:1の割合で混合し、青感性ハロゲン化銀乳剤(Em-B)を得た。

チオ硫酸ナトリウム 0.8 mg/モル AgX

塩化金酸 0.5 mg/モル AgX

安定剤: STAB-1 3×10^{-4} モル/モル AgX

20 安定剤: STAB-2 3×10^{-4} モル/モル AgX

安定剤: STAB-3 3×10^{-4} モル/モル AgX

増感色素: BS-1 4×10^{-4} モル/モル AgX

増感色素: BS-2 1×10^{-4} モル/モル AgX

[緑感性ハロゲン化銀乳剤の調製]

(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして平均粒径 $0.40\mu\text{m}$ 、変動係数 0.08 、塩化銀含有率 99.5% の単分散立方体乳剤EMP-2を得た。次に平均粒径 $0.50\mu\text{m}$ 、変動係数 0.08 、塩化銀含有率 99.5% の単分散立方体乳剤EMP-2Bを得た。

上記EMP-2に対し、下記化合物を用い 55°C にて最適に化学増感を行った。またEMP-2Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-2とEMP-2Bを銀量で $1:1$ の割合で混合し、緑感性ハロゲン化銀乳剤(Em-G)を得た。

チオ硫酸ナトリウム	1.5mg/モルAgX
塩化金酸	1.0mg/モルAgX
安定剤:STAB-1	3×10^{-4} モル/モルAgX
安定剤:STAB-2	3×10^{-4} モル/モルAgX
安定剤:STAB-3	3×10^{-4} モル/モルAgX
増感色素:GS-1	4×10^{-4} モル/モルAgX

[赤感性ハロゲン化銀乳剤の調製]

(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして平均粒径 $0.40\mu\text{m}$ 、変動係数 0.08 、塩化銀含有率 99.5% の単分散立方体乳剤EMP-3を得た。また平均粒径 $0.38\mu\text{m}$ 、変動係数 0.08 、塩化銀含有率 99.5% の単分散立方体乳剤EMP-3Bを得た。

上記EMP-3に対し、下記化合物を用い 60°C にて最適に化学増感を行

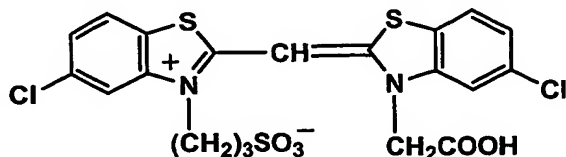
った。またEMP-3Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-3とEMP-3Bを銀量で1:1の割合で混合し赤感性ハロゲン化銀乳剤(Em-R)を得た。

	チオ硫酸ナトリウム	1. 8 mg / モル Ag X
5	塩化金酸	2. 0 mg / モル Ag X
	安定剤: STAB-1	3×10^{-4} モル / モル Ag X
	安定剤: STAB-2	3×10^{-4} モル / モル Ag X
	安定剤: STAB-3	3×10^{-4} モル / モル Ag X
	増感色素: RS-1	1×10^{-4} モル / モル Ag X
10	増感色素: RS-2	1×10^{-4} モル / モル Ag X
	STAB-1: 1 - (3-アセトアミドフェニル) - 5-メルカプトテトラゾール	
	STAB-2: 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	
	STAB-3: 1 - (4-エトキシフェニル) - 5-メルカプトテトラゾール	
15	ール	

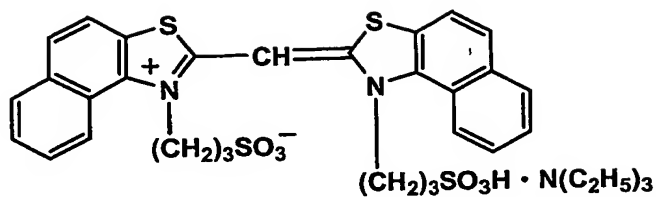
また、赤感性乳剤には、SS-1をハロゲン化銀1モル当り 2.0×10^{-3} モル添加した。

上記各色感性乳剤の調製に用いた各化合物の詳細を、以下に示す。

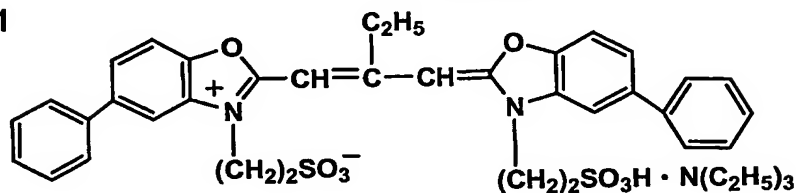
BS-1



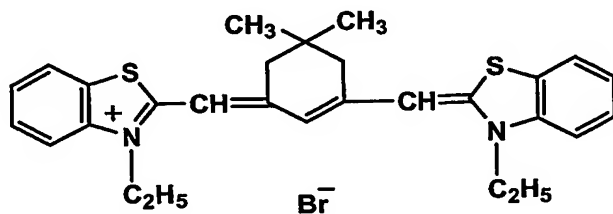
BS-2



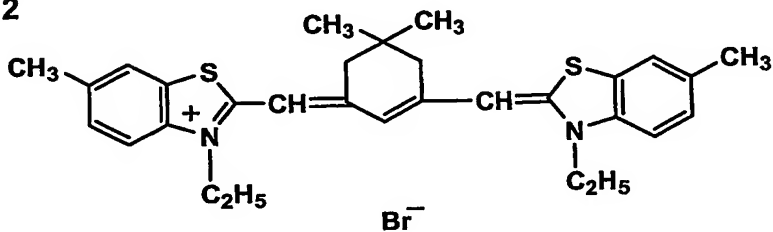
GS-1



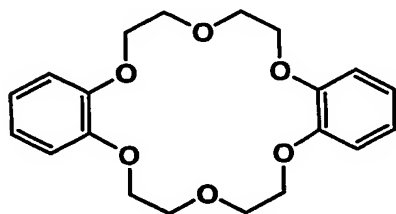
RS-1



RS-2



SS-1



5

このようにして、作製した試料を試料 101 とする。

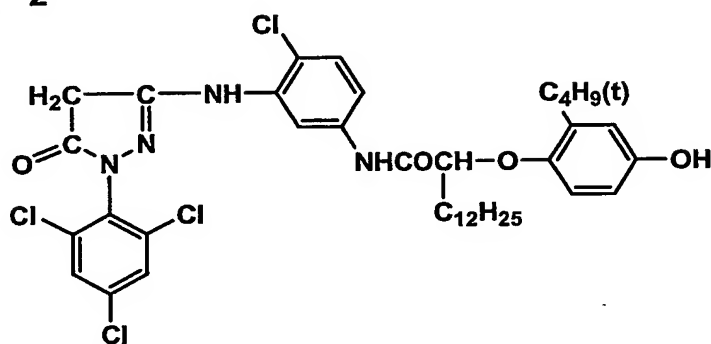
(試料 102、103 の作製)

上記試料 101 の作製において、第 3 層のマゼンタカップラーを下記に示す

10 組み合わせに変更し、更に各色感性層の乳剤混合量及び塗設量を調整し、下

記の組み合わせとなるように $\Delta V E$ を調整した以外は試料101と同様にし
て、試料102、103を作製した。

M-2



5 (各試料の評価)

このようにして作製した各試料に、以下のような走査露光、処理を行った。
走査露光は、光源として半導体レーザー（発振波長650nm）、He-Ne
ガスレーザー（発振波長544nm）、Arガスレーザー（発振波長458nm）
を用い、画像データに基づき各々のレーザービームに対してAOMによ
り光量を変調しながら、ポリゴンに反射させて、感光材料上に主走査を行
うと同時に、主走査方向に対して垂直方向に感光材料を搬送した（副走査）。1
画素当たりの露光秒数は、 1×10^{-6} 秒とした。この時、ビーム径はBGR
各々100 μ mであることを、ビームモニターを用いて確認した。次に、下
記現像処理工程により現像処理を行い、文字入りポートレート画像のカラー
プリントを作製した。

処理工程	処 理 温 度	時間	補充量
発色現像	38.0 \pm 0.3 $^{\circ}$ C	45秒	80ml/ m^2
漂白定着	35.0 \pm 0.5 $^{\circ}$ C	45秒	120ml/ m^2

安定化 30～34℃ 60秒 150 ml/m²

乾燥 60～80℃ 30秒

現像処理液の組成を下記に示す。

〔発色現像液タンク液及び補充液〕		タンク液	補充液
5	純水	800 ml	800 ml
	トリエチレンジアミン	2 g	3 g
	ジエチレングリコール	10 g	10 g
	臭化カリウム	0.01 g	—
	塩化カリウム	3.5 g	—
10	亜硫酸カリウム	0.25 g	0.5 g
	N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	6.0 g	10.0 g
	N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	6.8 g	6.0 g
	トリエタノールアミン	10.0 g	10.0 g
15	ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
	蛍光増白剤 (4, 4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)	2.0 g	2.5 g
	炭酸カリウム	30 g	30 g
20	水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpH=10.10に、補充液はpH=10.60に調整する。		

〔漂白定着液タンク液及び補充液〕

ジエチレントリアミン五酢酸第二鉄アンモニウム2水塩	65 g
ジエチレントリアミン五酢酸	3 g

チオ硫酸アンモニウム（70%水溶液） 100 ml
 2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール 2.0 g
 亜硫酸アンモニウム（40%水溶液） 27.5 ml
 水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウム又は氷酢酸でpH=5.

5 0に調整する。

〔安定化液タンク液及び補充液〕

0-フェニルフェノール 1.0 g
 5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン 0.02 g
 2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン 0.02 g
 10 ジエチレングリコール 1.0 g
 蛍光増白剤（チノパールSFP） 2.0 g
 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸 1.8 g
 塩化ビスマス（45%水溶液） 0.65 g
 硫酸マグネシウム・7水塩 0.2 g
 15 PVP 1.0 g
 アンモニア水（水酸化アンモニウム25%水溶液） 2.5 g
 ニトリロ三酢酸・三ナトリウム塩 1.5 g
 水を加えて全量を1リットルとし、硫酸又はアンモニア水でpH=7.5
 に調整する。

20 このようにして得られた、各試料の文字入り画像の文字周辺の滲み度合いを視感評価し、滲みが認められないものを○、滲みが発生しているものを×とした。また、同一画像を繰り返し100枚プリントし、顔画像部分の濃度安定性を視感評価し、濃度変動が殆ど認められないものを◎、ほぼ濃度変動

がないものを○、濃度変動が認められるものを×とした。

このようにして得られた結果を下記に示す。

	試料番号	カプラー	$\Delta V E$	色滲み	顔画像安定性	備考
5	1 0 1	M-1	0. 3 1	×	×	比較例
	1 0 2	M-1	0. 1 9	○	○	本発明
	1 0 3	M-2	0. 1 9	○	◎	本発明

実施例 2

- 10 実施例 1 において、各層のハロゲン化銀乳剤の調製に用いたイリジウム錯体に追加する金属錯体として、化合物 B B 又は化合物 B C を使用し、更に、 $\Delta V E$ を下記のように調整した以外は試料 1 0 1 と同様にして、試料 2 0 1、2 0 2 を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。

化合物 B B : $O s (NO) Cl_5$

- 15 化合物 B C : $[CoCl_2 (2-メチルイミダゾール)_2]$

以上により得られた結果を、下記に示す。

	試料番号	追加金属錯体	$\Delta V E$	色滲み	顔画像安定性	備考
	1 0 1	—	0. 3 1	×	×	比較例
20	2 0 1	化合物 B B	0. 1 9	○	○	本発明
	2 0 2	化合物 B C	0. 1 9	○	◎	本発明

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、文字周辺の
5 滲みが少ない画像が得られた。また、多数枚、同一画像をプリントした場合
の顔画像再現性が安定していた。また、実施例 2 から明らかなように、本発
明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、イリジウム金属錯体を含有してい
る場合、本発明の効果が大きく、特にニトロシル基含有錯体、イミダゾール
基含有錯体を使用したときに本発明の効果が大きいことが分かる。

請求の範囲

1. 支持体上に、感光性ハロゲン化銀を含有するイエロー色画像形成層、マゼンタ色画像形成層、シアン色画像形成層を各々少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、1画素当たり 10^{-10} 秒以上、 10^{-3} 秒以下の露光時間で露光した後、発色現像処理して得られた色画像の有効階調領域（VE）が最大となる色画像形成層のVE値と、最小となる色画像形成層のVE値との差（ ΔVE ）が、0以上、0.2以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。
- 10 2. 支持体上に、感光性ハロゲン化銀を含有するイエロー色画像形成層、マゼンタ色画像形成層、シアン色画像形成層を各々少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1つの色画像形成層が4当量カップラーを含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。
- 15 3. 支持体上に、感光性ハロゲン化銀を含有するイエロー色画像形成層、マゼンタ色画像形成層、シアン色画像形成層を各々少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1つの色画像形成層が周期表第8族～10族の金属を含むハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光
- 20 材料。
4. 前記周期表第8族～10族の金属が、少なくともニトロシル及びイミダゾールから選ばれる一つの配位子を有する金属錯体としてハロゲン化銀粒子に含有されていることを特徴とする請求の範囲第3項に記載のハロゲン化

銀カラー写真感光材料。

5. 請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料に、1画素当たり 10^{-10} 秒以上、 10^{-3} 秒以下の露光時間で露光を施した後、発色現像処理することを特徴とする画像形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03C7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03C7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 668535 A2 (Eastman Kodak Co.), 23 August, 1995 (23.08.95), Full text & FR 2716546 A1 & US 5512103 A & JP 8-36247 A	1-5
X	EP 774689 A1 (Eastman Kodak Co.), 21 May, 1997 (21.05.97), Full text & US 5744287 A & JP 9-171237 A	1-5
X Y	EP 816918 A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 January, 1998 (07.01.98), Full text & US 6043020 A & DE 69703269 E & JP 10-20460 A	1, 3, 5 2, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
25 September, 2002 (25.09.02)

 Date of mailing of the international search report
15 October, 2002 (15.10.02)

 Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07310

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-19692 A (Konica Corp.), 21 January, 2000 (21.01.00), Full text (Family: none)	1-3, 5 4
X	EP 1048978 A1 (Eastman Kodak Co.), 02 November, 2000 (02.11.00), Full text & CN 1271869 A & JP 2000-321730 A	1-5
X Y	EP 1098221 A2 (Eastman Kodak Co.), 09 May, 2001 (09.05.01), Full text & JP 2001-133941 A	1-3, 5 4
Y	US 2343703 A (Eastman Kodak Co.), 07 May, 1944 (07.05.44), Full text (Family: none)	2
Y	US 3152896 A (Eastman Kodak Co.), 13 October, 1964 (13.10.64), Full text & BE 643777 A & FR 1387485 A & GB 1059146 A	2
Y	EP 474151 A (Konica Corp.), 11 March, 1992 (11.03.92), Full text & US 5227282 A & DE 69129348 A & JP 4-114154 A	2
Y	US 5500335 A (Eastman Kodak Co.), 19 March, 1996 (19.03.96), Full text & JP 8-211530 A	4
Y	JP 2000-112052 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 April, 2000 (21.04.00), Full text (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03C7/20

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03C7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 668535 A2 (EASTMAN KODAK CO) 1995. 08. 23, 全文 & FR 2716546 A1 & US 5512103 A & JP 8-36247 A	1-5
X	EP 774689 A1 (EASTMAN KODAK CO) 1997. 05. 21, 全文 & US 5744287 A & JP 9-171237 A	1-5
X Y	EP 816918 A1 (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 1998. 01. 07, 全文 & US 6043020 A	1, 3, 5 2, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
25. 09. 02

国際調査報告の発送日
15.10.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
藤井 勲



2H 9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& DE 69703269 E & JP 10-20460 A	
X	JP 2000-19692 A (コニカ株式会社)	1-3, 5
Y	2000. 01. 21, 全文(ファミリーなし)	4
X	EP 1048978 A1 (EASTMAN KODAK CO) 2000. 11. 02, 全文 & CN 1271869 A & JP 2000-321730 A	1-5
X	EP 1098221 A2 (EASTMAN KODAK CO)	1-3, 5
Y	2001. 05. 09, 全文 & JP 2001-133941 A	4
Y	US 2343703 A (EASTMAN KODAK CO) 1944. 05. 07, 全文(ファミリーなし)	2
Y	US 3152896 A (EASTMAN KODAK CO) 1964. 10. 13, 全文 & BE 643777 A & FR 1387485 A & GB 1059146 A	2
Y	EP 474151 A (KONICA CORP) 1992. 03. 11, 全文 & US 5227282 A & DE 69129348 A & JP 4-114154 A	2
Y	US 5500335 A (EASTMAN KODAK CO) 1996. 03. 19, 全文 & JP 8-211530 A	4
Y	JP 2000-112052 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 04. 21, 全文(ファミリーなし)	4